

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 11-158036

(43) 【公開日】 平成 11 年 (1999) 6 月 15 日

(54) 【発明の名称】 化粧品および化粧方法

(51) 【国際特許分類第 6 版】

A61K 7/00

7/02

【F I】

A61K 7/00 Z

7/02 M

N

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 6

【出願形態】 FD

【全頁数】 9

(21) 【出願番号】 特願平 9-347105

(22) 【出願日】 平成 9 年 (1997) 12 月 1 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 000000952

【氏名又は名称】 鐘紡株式会社

【住所又は居所】 東京都墨田区墨田五丁目 17 番 4 号

(72) 【発明者】

【氏名】 黒田 章裕

【住所又は居所】 神奈川県小田原市寿町 5 丁目 3 番 28 号 鐘

(57) 【要約】

【課題】 肌のキメ、シワが目立たずに、外観が美しく、感触にも優れた化粧料を提供する。

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 11-158036

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1999 (1999) June 15 day

(54) [Title of Invention] COSMETIC AND COSMETIC METHOD

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

A61K 7/00

7/02

[FI]

A61K 7/00 Z

7/02 M

N

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 6

[Form of Application] FD

[Number of Pages in Document] 9

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 9-347105

(22) [Application Date] 1997 (1997) December 1 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000000952

[Name] KANEBO LTD. (DB 69-053-5489)

[Address] Tokyo Sumida-ku Sumida 5-17-4

(72) [Inventor]

[Name] Kuroda Akihiro

(57) [Abstract]

[Problem] Texture of skin, wrinkle without being conspicuous, cosmetic where external appearance is

【解決手段】一次粒子径が0.001~0.15 $\mu$ m、かつ二次粒子径が0.6~2.0 $\mu$ mであり、結晶形がアナタースである強凝集性酸化チタンと、シリコンエラストマー球状粉体を配合した化粧料。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一次粒子径が0.001~0.15 $\mu$ m、かつ二次粒子径が0.6~2.0 $\mu$ mであり、結晶形がアナタースである強凝集性酸化チタンと、シリコンエラストマー球状粉体を配合した化粧料。

【請求項2】 一次粒子径が0.001~0.15 $\mu$ m、かつ二次粒子径が0.6~2.0 $\mu$ mであり、結晶形がアナタースである強凝集性酸化チタンと、シリコンエラストマー球状粉体混練ペーストを配合した化粧料。

【請求項3】 一次粒子径が0.001~0.15 $\mu$ m、かつ二次粒子径が0.6~2.0 $\mu$ mであり、結晶形がアナタースである強凝集性酸化チタンと、シリコンエラストマー球状粉体を配合した、外観色が白色であることを特徴とする化粧料。

【請求項4】 強凝集性酸化チタンを塗膜にした時のL値が35~50、b値が-10~0の範囲の強凝集性酸化チタンである請求項1~3のいずれか1項に記載の化粧料。

【請求項5】 請求項3に記載の化粧料を化粧下地として用いた後に、ファンデーションを使用することを特徴とする化粧方法。

【請求項6】 請求項3に記載の化粧料とファンデーションを、使用時に混ぜ合わせて用いることを特徴とする化粧方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明感のある白色を有する酸化チタンと、シリコンエラストマー球状粉体を配合することで、肌のキメやしわを隠し、美しい外観を与える化粧料、および美しい外観を与える化粧方法に関する。

##### 【0002】

beautiful, is superior even in feel is offered.

[Means of Solution] Primary particle diameter 0.001 to 0.15  $\mu$ m, at same time secondary particle diameter is 0.6 to 2.0  $\mu$ m, the cosmetic which combines strongly cohesive titanium dioxide and silicone elastomer spherical powder where crystal shape is the anatase.

#### 【Claim(s)】

[Claim 1] Primary particle diameter 0.001 to 0.15  $\mu$ m, at same time secondary particle diameter is 0.6 to 2.0  $\mu$ m, the cosmetic which combines strongly cohesive titanium dioxide and silicone elastomer spherical powder where crystal shape is the anatase.

[Claim 2] Primary particle diameter 0.001 to 0.15  $\mu$ m, at same time secondary particle diameter is 0.6 to 2.0  $\mu$ m, the cosmetic which combines strongly cohesive titanium dioxide and silicone elastomer spherical powder kneading paste where crystal shape is the anatase.

[Claim 3] Primary particle diameter 0.001 to 0.15  $\mu$ m, at same time secondary particle diameter is 0.6 to 2.0  $\mu$ m, the strongly cohesive titanium dioxide and silicone elastomer spherical powder where crystal shape is anatase were combined, the cosmetic which designates that external color is white as feature.

[Claim 4] When designating strongly cohesive titanium dioxide as coating, L value cosmetic which is stated in any one claim of Claim 1 to 3 where 35 to 50 and b value are the strongly cohesive titanium dioxide of range of -10 to 0.

[Claim 5] After using cosmetic which is stated in Claim 3, as cosmetic base the cosmetic method which designates that foundation is used as feature.

[Claim 6] Mixing cosmetic and foundation which are stated in Claim 3, when using cosmetic method which designates that it uses as feature.

#### 【Description of the Invention】

##### 【0001】

[Technological Field of Invention] This invention, by fact that titanium dioxide and silicone elastomer spherical powder which possess the white which has transparent sense are combined, hides texture and wrinkle of skin, cosmetic which gives beautiful external appearance, and regards the cosmetic method which gives beautiful external appearance.

##### 【0002】

【従来の技術】従来、化粧品に用いられる酸化チタンは、白色顔料として隠蔽を目的とする顔料級酸化チタン（一次粒子径0.15～0.3 μm）と、紫外線防御を目的とする超微粒子酸化チタン（一次粒子径0.01～0.05 μm）の2つの流れで開発が行われてきた。こうした中で特開平9-221411号公報によれば、顔料級酸化チタンと超微粒子酸化チタンの中間の領域にある一次粒子径が0.10 μmを超えて0.14 μm以下の範囲にある酸化チタン（以後、中間粒径酸化チタンと言う）が適度な仕上がりとなつた自然な隠蔽力を持つことが開示されている。同公報に記載された方法にて再現実験を行うと、酸化チタンの持つ白色の美しさと言う点では、従来の顔料級酸化チタンと比較して優れているが、超微粒子酸化チタン程ではないものの青白さが発生し、隠蔽素材として多用するには限度がある。そのため、中間粒径酸化チタンを黄色に着色処理することによって、酸化チタンは青みが消えて自然な肌色を形成することができる。

【0003】一方、特開平9-71509号公報に提案されているように、シリコンエラストマー球状粉体を配合した化粧品にはつや消し効果やシワを隠す効果があることが知られている。これは光学的に肌の微細な凹凸をぼかして見せる効果であるが、シリコンエラストマー球状粉体だけではシミなど肌のトラブルを隠すまでの効果は無いため、一般的にはシリコンエラストマー球状粉体と、隠蔽力のある顔料とを併用して用いている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】隠蔽用顔料の光学特性が、シリコンエラストマー球状粉体の効果を上回った時には、キメやシワが目立ってしまう問題があり、シリコンエラストマー球状粉体の効果を引き出すためには、それに適した隠蔽用顔料の開発が必要であった。これに対して、隠蔽用顔料として従来の酸化チタンを用いた場合には、キメやシワが目立ったり、青白さが発生するなど何らかの問題があり、光学特性が適しているとは言えなかった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの問題点を解決すべく鋭意検討した結果、一次粒子径を0.001～0.15 μm、かつ二次粒子径を0.6～2.0 μmとしたアナターズ型酸化チタンが、特に着色を行わなくても自然で適度な

[Prior Art] Until recently, as for titanium dioxide which is used for cosmetic, development was done with 2 flow of ultrafine particulate titanium dioxide (primary particle diameter 0.01 to 0.05 μm) which designates the pigment grade titanium dioxide (primary particle diameter 0.15 to 0.3 μm) and ultraviolet light-blocking which designate hiding as object as the white pigment as object. According to Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-221411 disclosure, primary particle diameter which is in region of intermediate of pigment grade titanium dioxide and ultrafine particulate titanium dioxide exceeding 0.10 μm in such, titanium dioxide (From now on, intermediate particle diameter titanium dioxide you call) which is range of 0.14 μm or less having suitable finishing and natural hiding power is disclosed. When it experiments reproduction with method which is stated in same disclosure, in point, beauty of white which titanium dioxide has, it is superior by comparison with conventional pigment grade titanium dioxide, but blue whiteness of those which are not about a ultrafine particulate titanium dioxide occurs, uses as hiding material, there is a limit. Because of that, titanium dioxide bluish going out, can form natural skin color the intermediate particle diameter titanium dioxide by coloring doing in yellow.

[0003] On one hand, as proposed to Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-71509 disclosure, it is known in cosmetic which combines silicone elastomer spherical powder that it is flattening effect and effect which hides the wrinkle. This gradating minute relief of skin in optical, is effect which you see, but until with just silicone elastomer spherical powder hides trouble of the skin such as pigmented spot, because it is not, generally jointly using with the silicone elastomer spherical powder and pigment which has hiding power, it uses effect.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention] When optical property of pigment for hiding, exceeding effect of the silicone elastomer spherical powder, there was a problem where texture and wrinkle are conspicuous, in order to pull out effect of silicone elastomer spherical powder, development of pigment for hiding which is suited for that was necessary. With when conventional titanium dioxide is used vis-a-vis this, as pigment for the hiding texture and wrinkle are conspicuous, blue whiteness occurs such as to be a some problem, it is suitable with you could not call the optical property.

[0005]

[Means to Solve the Problems] As for these inventors, in order that these problem are solved, result of the diligent investigation, primary particle diameter 0.001 to 0.15 μm, anatase type titanium dioxide

白色を与えかつ紫外線防御能を有することを見出した。そして、この酸化チタンとシリコンエラストマー球状粉体とを共に配合した化粧料がキメやシワを目立たせず、美しい塗布色を示すことを見出し、本発明を完成した。さらに、白色以外の着色剤を加えずに白色の化粧料を作製したところ、特に化粧下地料または補正料としてより美しい仕上がりを得られることを見出した。即ち、本発明は、一次粒子径が $0.001 \sim 0.15 \mu\text{m}$ 、かつ二次粒子径が $0.6 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であり、結晶形がアナタースである強凝集性酸化チタンと、シリコンエラストマー球状粉体を配合した化粧料にある。

#### [0006]

【発明の実施の形態】本発明で用いる強凝集性酸化チタンは、一次粒子径が $0.001 \sim 0.15 \mu\text{m}$ 、かつ二次粒子径が $0.6 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であり、結晶形がアナタースである強凝集性酸化チタンである。この強凝集性酸化チタンとは、通常工業的に用いる条件で機械的分散を行っても容易に一次粒子まで解砕されず、ほとんどが二次粒子として残るものを言う。光の散乱能は媒体に分散された状態、即ち二次粒子径によって決まるため、二次粒子径が上記範囲であると、可視光に対して透明感が生じ、かつ超微粒子酸化チタンのように青色光を優先的に散乱することがないため、青味感のない自然な色調を与える。さらに、強凝集性と雖も比表面積は一次粒子径に応じて大きいため、二次粒子径が同程度で、かつ一次粒子径が大きい場合と比べ、紫外線の吸収能はかなり高くなる。

【0007】本発明において一次粒子径は、以下の方法で求めたものとする。まず、粉体 $0.5 \text{ g}$ を石川式攪拌らい漬機（株式会社石川工場製）にて10分間粉砕した後、透過型電子顕微鏡写真を撮影する。その写真から、一次粒子径をParticle Analyzer（カールツァイス株式会社製）にて測定し、算出された重量平均径をもって一次粒子径とする。次に、二次粒子径についてであるが、これは粉体を水中に分散させ、堀場製作所製レーザ回折／散乱式粒度分布装置LA-910にて計測した場合のメジアン径で表すものとする。ここで粉体を水中に分散させるには、イオン交換水にヘキサメタリン酸ナトリウムを溶解して1.0%の水溶液とし、この水溶液 $17.0 \text{ g}$ と粉体 $17.0 \text{ g}$ を $0.5 \text{ mm}$ ジルコンビーズ $40 \text{ g}$ とともに容量 $140 \text{ cc}$

which at same time designates secondary particle diameter as  $0.6$  to  $2.0 \mu\text{m}$  not coloring, especially, suitable white the fact that it possesses giving and ultraviolet light-blocking ability was discovered with natural. Fact that applied color to which and, cosmetic which combines with this titanium dioxide and silicone elastomer spherical powder together does not make texture and the wrinkle be conspicuous, is beautiful is shown was discovered, this invention was completed. Furthermore, including colorant other than white when cosmetic of white is produced, fact that a more beautiful finishing it is acquired it was discovered as especially cosmetic base or revision charge. Namely, as for this invention, primary particle diameter  $0.001$  to  $0.15 \mu\text{m}$ , at same time the secondary particle diameter is  $0.6$  to  $2.0 \mu\text{m}$ , there is a cosmetic which combines strongly cohesive titanium dioxide and the silicone elastomer spherical powder where crystal shape is anatase.

#### [0006]

[Embodiment of Invention] As for strongly cohesive titanium dioxide which is used with this invention, primary particle diameter  $0.001$  to  $0.15 \mu\text{m}$ , at the same time secondary particle diameter is  $0.6$  to  $2.0 \mu\text{m}$ , it is a strongly cohesive titanium dioxide where crystal shape is the anatase. This strongly cohesive titanium dioxide, doing mechanical dispersion with condition which usually is used for industrially, fracture it is not done easily to primary particle, the majority it means that it remains as secondary particle. There are not times which as for scattering ability of light in order to be decided by state namely secondary particle diameter which is dispersed to medium, when secondary particle diameter is above-mentioned range, transparent sense occurs vis-a-vis the visible light, at same time like ultrafine particulate titanium dioxide because blue light scattering does in preferential, natural color which does not have bluish sense is given. Furthermore, strongly cohesive and as for specific surface area because it is large according to primary particle diameter, secondary particle diameter being same extent, absorption ability of the ultraviolet light considerably becomes high in comparison with case where at the same time primary particle diameter is large.

[0007] Regarding to this invention, primary particle diameter makes was sought with method below. First, powder  $0.5 \text{ g}$  10 min after pulverizing with Ishikawa type churning prosy 漬 machine (KK Ishikawa factory make), transmission electron microscope photograph is photographed. From photograph, it measures primary particle diameter with Particle Analyzer (Carl Zeiss KK make), it makes primary particle diameter with weight average diameter which was calculated. It is next, concerning secondary particle diameter, but, this dispersing powder to under water, we display with median diameter when it measures with Horiba Ltd.

cのガラス製マヨネーズ瓶に加え、ペイントシェーカー分散を5分間行った後に計測することとする。尚、顔料酸化チタンや超微粒子酸化チタンの二次粒子径をこの方法で求めた場合においても一次粒子径と同じ値となるとは限らず、凝集粒子の値が得られる場合もあるが、せいぜい一次粒子径が2～3個凝集しているのみであり、0.5 μm以下となる。

【0008】以上の方法で粒子径が規定されるが、本発明で用いられる強凝集性酸化チタンは、一次粒子径が0.001～0.15 μm、好ましくは0.01～0.1 μm、かつ二次粒子径が0.6～2.0 μmであることを特徴とする。一次粒子径が前記範囲を超えると、強凝集性酸化チタンが得られ難く、また紫外線吸収能が低下する。一次粒子径が0.001 μm未満では、酸化チタンの結晶性が悪くなり、酸化チタン本来の物性が損なわれる。また、二次粒子径が0.6 μm未満では、顔料酸化チタンと同等の隠蔽性を有するようになり、強凝集性酸化チタンの有する適度な透明性と自然な風合いが得られない。さらに、二次粒子径が2.0 μmを超えるものは実質的に得られ難く、また壊れやすくなり強凝集性とはなり難い。

【0009】以上は、本発明で用いられる強凝集性酸化チタンの特徴を一般的に説明したものだが、この特徴をより具体的に、かつ簡便に表す指標を述べる。即ち、本発明で用いられる強凝集性酸化チタンは、以下の方法で酸化チタン含有塗膜を作製し、色差計で測定したとき、L値が35～50、b値が-10～0であることを特徴とする。

【0010】

〔酸化チタン含有塗膜作成および塗色測定方法〕

#### 1. インキ化調整方法

〈ミルベース〉～140ccのガラス製マヨネーズ瓶使用～

酸化チタンサンプル

10

Titanium dioxide sample

10.0g

(DB 69-053-7410) make laser diffraction / scattering type particle size distribution equipment LA - 910 . powder is dispersed to underwater here, melting sodium hexametaphosphate in the deionized water, it makes aqueous solution of 1.0 %, 5 min after doing paint shaker dispersion, we measure this aqueous solution 17.0g and powder 17.0g with 0.5 mm zircon beads 40g in addition to glass mayonaise bottle of capacity 140 cc. Furthermore when secondary particle diameter of pigment titanium dioxide and ultrafine particulate titanium dioxide was sought with this method in, when it reaches same value as primary particle diameter with not to limit, value of aggregated particle is acquired, it is, but at the very most primary particle diameter only has cohered 2 to 3 to be, it becomes the 0.5 μm or less.

[0008] Particle diameter is stipulated with method above, but as for strongly cohesive titanium dioxide which is used with this invention, primary particle diameter 0.001 to 0.15 μm and preferably 0.01 to 0.1 μm, designates that at same time secondary particle diameter is 0.6 to 2.0 μm as feature. When primary particle diameter exceeds aforementioned range, strongly cohesive titanium dioxide is difficult to be acquired, in addition ultraviolet light-absorbing ability decreases. primary particle diameter under 0.001 μm, crystallinity of titanium dioxide becomes bad, the titanium dioxide original property is impaired. In addition, secondary particle diameter under 0.6 μm, reaches point where it possesses hiding property which is equal to pigment titanium dioxide, suitable transparency and thenatural texture which strongly cohesive titanium dioxide has are not acquired. Furthermore, those where secondary particle diameter exceeds 2.0 μm become difficult to be acquired, in addition easy to be broken are difficult to become with strongly cohesive substantially and.

[0009] Above, it is something which explains feature of strongly cohesive titanium dioxide which is used with this invention generally, but from this feature concretely, the indicator which at same time is displayed simply is expressed. Namely, strongly cohesive titanium dioxide which is used with this invention produces titanium dioxide-containing coating with the method below, when measuring with color difference meter, L value designates that 35 to 50 and b value are -10 to 0 as feature.

[0010]

(titanium dioxide-containing coating and paint color measurement method)

#### 1. making ink preparation method

[Mill base] Glass mayonaise bottle use to of to 140 cc

. 0 g			
ベッコゾール J-524-IM-60 (*)	12	Beckosol J-524-IM-60(*)	12.0g
. 0 g			
溶剤 (4/1=キシロール/n-ブタノール)	12	Solvent (4/1=xylene /n - butanol)	12.0g
. 0 g			
0.5 mmジルコンビーズ	60	0.5 mm zircon beads	60.0g
. 0 g			
ペイントシェーカー 10分間分散		Paint shaker 10 min dispersion	
<安定化>		<Stabilization>	
ミルベース	34	Mill base	34.0g
. 0 g			
ベッコゾール J-524-IM-60	12	Beckosol J-524-IM-60	12.0g
. 0 g			
ペイントシェーカー 5分分散		Paint shaker 5 min dispersion	
<レットダウン>		<letdown>	
安定化品	2	Stabilized product	2.3g
. 3 g			
ベッコゾール J-524-IM-60	16	Beckosol J-524-IM-60	16.9g
. 9 g			
20% NCクリアラッカー	23	20% NC clear lacquer	23.2g
. 2 g			
DBP (フタル酸ジ-n-ブチル)	1	DBP (phthalic acid di-n-butyl)	1.1g
. 1 g			
酢酸セロソルブ	0	Cellosolve acetate	0.8g
. 8 g			
ペイントシェーカー 5分分散		Paint shaker 5 min dispersion	
(*) 大日本インキ化学工業製アルキドワニス		() Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-451 2) make alkylid varnish	
(**) 20% NC クリアラッカー		() 20% NC clear lacquer	
1/2RSNC (75% I. P. A. wet)	2	1/2RSNC(75% I.P.A.wet)	26.7 wt%
6.7重量%			
キシロール	1	Xylene	12.2 wt%
2.2重量%			
n-ブタノール		N - butanol	9.8 wt%
9.8重量%			
酢酸エチル	2	Ethyl acetate	25.6 weight
5.6重量%	%		
酢酸ブチル		Butyl acetate	6.5 weight
6.5重量%	%		
MIBK	1	MIBK	19.2 wt%

## 9. 2重量%

### 《塗料恒数》

アルキド/NC/DBP=9/4/1

P/B=3 PHR

#### 【0011】2. 塗膜作成および塗色測定方法

モレストチャート紙にアプリケーターにて塗布（乾燥後膜厚8 μm）した後、自然乾燥して得られた塗膜について、黒地上のカラーを色差計（スガ試験機製SMカラーコンピューターSM-5型）にて測色する。

【0012】この方法で他の材料と比較すると、一般的に、顔料酸化チタンの場合は隠蔽力が大きく高い白色度を有するためL値が50を超え、超微粒子酸化チタンの場合は青色光の散乱によりb値が-10未満となる。

【0013】本発明で用いる強凝集性酸化チタンは、固体触媒活性や光触媒活性を抑制する目的で、粒子表面に、Al、Si、Zr、Ti、Znから成る群より選ばれた少なくとも1種の含水酸化物および/または酸化物が被覆されていても良く、さらにこれらの処理と同時、または単独でシリコン化合物、シラン、金属石鹸、フッ素化合物、水溶性高分子化合物、N-アシル化リジン、ポリオール、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、スチレン樹脂、ウレタン樹脂などから成る群より選ばれた少なくとも1種の有機物が被覆されていても良い。これらの表面処理により、濡れ性の改善、耐皮脂性付与、分散性の改良を適宜行うことができる。この内、メチルヒドロジェンポリシロキサン、トリメチルシロキシケイ酸、フルオロアルキル・ポリオキシアルキレン共変性シリコンなどのシリコン化合物、オクタトリエトキシシランなどのシラン類、ステアリン酸亜鉛などの金属石鹸、パーフルオロアルキルリン酸ジエタノールアミン塩、テフロン、パーフルオロアルキルシランなどのフッ素化合物、デオキシリボ核酸、ヒアルロン酸などの水溶性高分子化合物、N-ラウロイルリジンなどのN-アシル化リジンで処理されたものは化粧品に配合時の上記特性に特徴がでるため特に好ましい。

【0014】本発明で用いる強凝集性酸化チタンの製造方法としては、例えば、以下の2段階の方法を用いることが出来る。

①硫酸チタニル水溶液を、核の存在下、加熱加水分解する工程

<< paint constant >>

Alkyd/NC/DBP=9/4/1

P/B=3 phr

#### [0011] 2. coating and paint color measurement method

After to Morest Chart applying (After drying film thickness 8 μm) with applicator, natural drying doing, the colorimetry it does color on black area with color difference meter (Suga Test Instruments Co. Ltd. (DB 69-070-8508) make SM color computer SM-5 type) concerning coating which it acquires.

[0012] When it compares with other material with this method, general, in case of pigment titanium dioxide, in order to possess degree of whiteness where hiding power is high largely L value exceeds 50, when it is a ultrafine particulate titanium dioxide, the value is under -10 depending upon scattering of blue light.

[0013] Is used with this invention as for strongly cohesive titanium dioxide which, Controls solid catalyst activity and photocatalytic activity with object which, To particle surface, Al, Si, water-containing oxide and/or oxide of at least 1 kind which is chosen is good being covered from the group which consists of Zr, Ti and Zn, furthermore simultaneous with these treatments, or organic substance of at least 1 kind which is chosen is good being covered from group which consists of silicone compound, silane, metal soap, fluorine compound, water soluble polymer compound, the N-acylated lysine, polyol, acrylic resin, methacrylate resin, styrene resin and urethane resin etc with alone. With these surface treatment, sebum resistance and as needed it can improve wettability and improve dispersivity. Among these, those which were treated with methyl hydrogen polysiloxane, trimethyl siloxy silicic acid, the fluoroalkyl \* polyoxyalkylene comodified silicone or other silicone compound, octyl triethoxysilane or other silanes, zinc stearate or other metal soap, perfluoroalkyl phosphoric acid diethanolamine salt, Teflon, perfluoroalkyl silane or other fluorine compound, the deoxyribonucleic acid, hyaluronic acid or other water soluble polymer compound and N-lauroyl lysine or other N-acylated lysine because feature appears in the above-mentioned characteristic when combining in cosmetic, especially are desirable.

[0014] It is possible to use method of 2-stage below for example, as the manufacturing method of strongly cohesive titanium dioxide which is used with this invention.

circle-1. titanyl sulfate aqueous solution is done, under

②加水分解生成物を600～900℃の温度で焼成する工程

出発原料となる硫酸チタニルは、通常、イルメナイト鉱石を硫酸と反応させて製造することができる。これは酸化チタン工業において蒸解と呼ばれるが、イルメナイト鉱石に限らず、例えば、含水酸化チタンを蒸解しても良い。この生成物を水で希釈し、必要に応じて不純物を除去した後、加熱により加水分解を行う。この際、加水分解反応を促進させ、かつ粒度や結晶性を調整する目的で、酸化チタンの微結晶である核を添加する。こうして得た加水分解生成物を濾過し、必要に応じて洗浄した後、600～900℃で焼成を行う。焼成温度がこの範囲よりも低いと一次粒子径は小さくなるが強凝集とはならず、逆に高いと一次粒子径が大きくなり過ぎ、本発明の酸化チタンが得られない。この後、必要に応じて粉碎、整粒を行った後、常法によりAl、Si、Zr、Ti、Znなどの含水酸化物および／または酸化物を被覆しても良い。

【0015】本発明で用いる酸化チタンが強凝集性であることは、主として上述の製造方法に由来すると考えられる。強凝集性となるメカニズムの詳細は必ずしも明らかではないが、加水分解あるいは焼成工程における結晶成長の段階で表面エネルギーが非常に大きくなる状態があり、その際に粒子同士が強く凝集するものと考えられる。

【0016】本発明で用いるシリコンエラストマー球状粉体とは、3次元架橋型シリコン末のことであり、その一次粒子形状が球状である粉体の集合体を指す。具体的には、東レ・ウーコーニング・シリコン社製のトレフィルE-505C、トレフィルE-506、トレフィルE-507などが該当するが、臭いなどの対策が採られているトレフィルE-507が最も好ましい。尚、これらの粉末の一次粒子はほとんどが、一次粒子径として0.1～20μmの範囲に該当する。

【0017】本発明で用いるシリコンエラストマー球状粉体は、従来公知の表面処理、例えば、シリコン処理、シリコンレジン処理、シラン処理、無機酸化物処理、樹脂処理、粘剤処理、フッ素化合物処理、メカノケミカル処理などの表面処理が行ってあってもなくても構わない。

existing of nucleus, hot hydrolysis step

circle-2. hydrolysis product is calcined with temperature of 600 to 900 °C step

Titanium sulfate which becomes starting material, usually, reacting with the sulfuric acid, can produce ilmenite ore. This is called pulping in titanium dioxide industry, but pulping it is good doing the for example hydrated titanium oxide not just ilmenite ore. This product is diluted with water, after removing according to need impurity, the hydrolysis is done with heating. In this case, promoting hydrolysis reaction, with object which at same time adjusts grain size and crystallinity, it adds nucleus which is a crystallite of titanium dioxide. In this way, it filters hydrolysis product which is acquired, according to need after washing, it calcines with 600 to 900 °C. When calcination temperature it is low in comparison with this range, primary particle diameter becomes small, but when it does not become with strong cohesion, is high conversely primary particle diameter becomes too large, titanium dioxide of this invention is not acquired. After pulverizing after this, according to need and granulating, it is good covering Al, Si, Zr, Ti and Zn or other water-containing oxide and/or oxide with the conventional method.

[0015] That titanium dioxide which is used with this invention is strongly cohesive it is thought that it derives in above-mentioned manufacturing method, mainly. As for details of mechanism which becomes strongly cohesive it is not clear always, but there is a state where surface energy becomes very large with the step of crystal growth in hydrolysis or baking step it is thought that where particle coheres strongly at that occasion.

[0016] Silicone elastomer spherical powder which is used with this invention is 3 dimensional crosslinking type silicone powder, it points to the assembly of powder where primary particle shape is spherical shape. Concretely, Torayfil E - 505C of Toray Industries Inc. (DB 69-053-5422) \* ウーコーニング \* silicone supplied, Torayfil E - 506 and Torayfil E - 507 etc correspond, but Torayfil E - 507 where odor or other countermeasure is taken is most desirable. Furthermore as for primary particle of these powder majority, corresponds to range of 0.1 to 20 μm as primary particle diameter.

[0017] It is not necessary as for silicone elastomer spherical powder which is used with this invention, the surface treatment of prior public knowledge, for example silicone treatment, silicone resin treatment, silane treatment, the inorganic oxide treatment, resin treatment, thickener treatment, fluorine compound-treated and mechanochemical treatment or other surface treatment to be done.

【0018】本発明で用いるシリコンエラストマー球状粉体は、事前に混練り処理、または湿式粉碎処理が行われたシリコンエラストマー球状粉体混練ペーストとして使用することが、化粧料の感触を向上させ、より均一な塗膜を形成でき、キメやシワをより隠蔽できる効果があるため好ましい。例えば、シリコンエラストマー球状粉体を揮発性油剤および／または不揮発性油剤と事前に混練装置や湿式粉碎装置を用いてペースト状に変化させることが挙げられる。揮発性油剤の例としては、環状シリコン、低分子直鎖状シリコン、軽質流動イソパラフィン、次世代フロン、パーフルオロポリエーテル、アルコール類、石油エーテル、テルペン類などが挙げられる。また、不揮発性油剤の例としては、常温で液状、固形状、ペースト状であって従来公知の原料であれば問題ないが、例えば、シリコン油、エステル油、極性油、油脂、フッ素系油などが挙げられる。また、トリメチルシロキシケイ酸の様に他の油剤に溶解して用いるものも使用可能である。これらの内、特に環状シリコン、ジメチルポリシロキサン、ポリエーテル変性シリコン、パーフルオロアルキル・ポリオキシアルキレン共変性シリコン、シリコン樹脂などのシリコン油やエステル油がシリコンエラストマー球状粉体との相性に優れるため好ましい。また、シリコン油と組み合わせた場合には、より透明性の高いペーストが得られる。

【0019】混練装置や湿式粉碎装置を用いてシリコンエラストマー球状粉体をペースト状に変化させる場合には、ロールミル、エクストルーダー（連続式押し出し混練装置）、ビーズミル、サンドミル、マイクロ（奈良機械製作所製）などの湿式媒体粉碎装置を用いることが好ましいが、揮発性溶媒や非液状油を用いる場合には多軸式のエクストルーダーが最も好ましく、非揮発性油を用いる場合では、粉碎力の強さからロールミルが好ましい。

【0020】本発明で用いるシリコンエラストマー球状粉体と、上記油剤の混合比率（重量比）としては、3：97～80：20の範囲であることが好ましく、特に好ましくは25：75～60：40である。シリコンエラストマー球状粉体の混合比率が3重量%未満ではエラストマーの効果が得られ難く、また80重量%を超えると混練の効果が得られにくい問題がある。

【0021】本発明の化粧料に、強凝集性酸化チタンと、シリコンエラストマー球状粉体を配合する割合としては、化粧料総量に対して、強凝集性酸化チタンが0.5～50重量%、シ

[0018] Silicone elastomer spherical powder which is used with this invention using as silicone elastomer spherical powder kneading paste where mixture treatment or wet milling treatment was done in advance improving the feel of cosmetic, from be able to form uniform coating, because there is an effect which hiding it is possible from texture and the wrinkle it is desirable. It can list for example silicone elastomer spherical powder to volatile oil and/or nonvolatile oil and advance that it changes in the paste making use of kneading equipment and wet milling equipment. As example of volatile oil, you can list cyclic silicone, low molecular weight straight chain silicone, light fluid isoparaffin, the next generation freon, perfluoropolyether, alcohols, petroleum ether and terpene etc. In addition, being a liquid state, a solid state and a paste with ambient temperature as example of nonvolatile oil, if it is a starting material of prior public knowledge, there is not a problem, but you can list for example silicone oil, ester oil, polarity oil, lipid and the fluorine type oil etc. In addition, like trimethyl siloxy silicic acid melting in other oil, also those which it uses are usable. Because among these, especially cyclic silicone, dimethyl polysiloxane, polyether modified silicone, the perfluoroalkyl\* polyoxyalkylene comodified silicone, silicone resin or other silicone oil and ester oil are superior in compatibility of silicone elastomer spherical powder, it is desirable. In addition, when it combines with silicone oil, paste where the transparency is higher is acquired.

[0019] When silicone elastomer spherical powder it changes in paste making use of kneading equipment and the wet milling equipment, it is desirable to use roll Codium fragile, extruder (continuous system extrusion kneading equipment), bead mill, the sand mill and Micros (Nara Machinery Co. Ltd. (DN 69-054-3608) make) or other wet type medium milling equipment, but when volatile solvent and non-liquid state oil is used, extruder of multi shaft type is most desirable, with when nonvolatile oil is used, roll Codium fragile is desirable from strength of milling force.

[0020] It is desirable to be a range of 3:97 to 80:20 as mixing ratio (weight ratio) of silicone elastomer spherical powder and above-mentioned oil which are used with this invention, it is a particularly preferably 25:75 to 60:40. When mixing ratio of silicone elastomer spherical powder is difficult to be acquired under the 3 wt% effect of elastomer, in addition 80 wt% exceeds, there is a problem which effect of kneading is difficult to be acquired.

[0021] strongly cohesive titanium dioxide, it is desirable vis-a-vis cosmetic total weight in cosmetic of the this invention, as ratio which combines strongly

リコーンエラストマー球状粉体が0.3～70重量%の範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは 強凝集性酸化チタンが1～30重量%、シリコーンエラストマー球状粉体が1～30重量%の範囲である。

【0022】本発明の化粧料では、上記の強凝集性酸化チタン以外に、通常化粧料に用いられる粉体（顔料、色素、樹脂）、油剤、フッ素化合物、樹脂、界面活性剤、紫外線防御剤、抗酸化剤、粘剤、防腐剤、香料、保湿剤、生理活性成分、塩類、溶媒、キレート剤、中和剤、pH調整剤などの成分を同時に配合することができる。

【0023】粉体としては、例えば、赤色104号、赤色201号、黄色4号、青色1号、黒色401号などの色素、黄色4号Aレーキ、黄色203号Bレーキなどのレーキ色素、ナイロンパウダー、シルクパウダー、ウレタンパウダー、テフロンパウダー、シリコーンパウダー、セルロースパウダー、キチン、キトサン、アルギン酸カルシウムなどの高分子、黄酸化鉄、赤色酸化鉄、黒酸化鉄、酸化クロム、カーボンブラック、群青、紺青などの有色顔料、酸化チタン、酸化セリウムなどの白色顔料、タルク、マイカ、セリサイト、カオリンなどの体質顔料、雲母チタンなどのパール顔料、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウムなどの金属塩、シリカ、アルミナなどの無機粉体、微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛、粒子酸化鉄、アルミナ処理微粒子酸化チタン、シリカ処理微粒子酸化チタン、ベントナイト、スメクタイトなどが挙げられる。これらの粉体の形状、大きさに特に制限はない。この内、強凝集性酸化チタンと、微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛などの無機系紫外線防御成分とを組み合わせ使用することは、紫外線防御効果を向上させる上で好ましい。

【0024】また、上記の粉体は、従来公知の各種表面処理、例えば、シリコーン処理、シラン処理、フッ素化合物処理、油剤処理、金属石鹸処理、ワックス処理、N-アシル化リジン処理、水溶性高分子化合物処理、樹脂処理、金属酸化物処理、プラズマ処理、メカノケミカル処理、粘剤処理などが行われていてもいなくても構わない。

【0025】油剤の例としては、セチルアルコール、イソステアールアルコール、ラウリルアルコール、ヘキサデシルアルコ

hesive titanium dioxide and silicone elastomer spherical powder, for the 0.5 to 50 wt% and silicone elastomer spherical powder to be a range of 0.3 to 70 wt%, furthermore preferably strongly cohesive titanium dioxide the 1 to 30 wt% and silicone elastomer spherical powder is range of 1 to 30 wt%.

[0022] With cosmetic of this invention, other than above-mentioned strongly cohesive titanium dioxide, the powder which usually is used for cosmetic (pigment, pigment and resin), oil, the fluorine compound, resin, surfactant, ultraviolet light-blocking agent, antioxidant, thickener, the antiseptic, fragrance, humectant, physiologically active ingredient, salts, solvent, the chelator, neutralizing agent and pH adjustment agent or other component can be combined simultaneously.

[0023] As powder, for example red color 104 number, red color 201 number, yellow 4 number, blue 1 number, black 401 number or other pigment, yellow 4 number Al lake, yellow 203 number Ba lake or other lake pigment, nylon powder, silk powder, urethane powder, You can list Teflon powder, silicone powder, cellulose powder, chitin, chitosan, the calcium alginate or other polymer, yellow iron oxide, red color iron oxide, black iron oxide, chromium oxide, carbon black, the ultramarine blue, iron blue or other colored pigment, titanium dioxide, cerium oxide or other white pigment, talc, mica, the sericite (DANA 71.2.2a.1), kaolin or other extender, mica titanium or other pearl pigment, barium sulfate, calcium carbonate, magnesium carbonate, the aluminum silicate, magnesium silicate or other metal salt, silica, alumina or other inorganic powder, microparticulate titanium dioxide, finely particulated zinc oxide, the particle iron oxide, alumina treatment microparticulate titanium dioxide, silica treatment microparticulate titanium dioxide, bentonite and smectite etc. shape of these powder, there is not especially restriction in the size. To use among these, combining with strongly cohesive titanium dioxide and microparticulate titanium dioxide and the finely particulated zinc oxide or other inorganic type ultraviolet light-blocking component, ultraviolet light-blocking effect it is desirable when improving.

[0024] In addition, it is not necessary as for above-mentioned powder, various surface treatment of prior public knowledge, for example silicone treatment, silane treatment, fluorine compound-treated, the finish treatment, metal soap treatment, wax treatment, N-acylated lysine treatment, water soluble polymer compound treatment, resin treatment, metal oxide treatment, plasma treatment, mechanochemical treatment and thickener treatment etc to be done.

[0025] As example of oil, cetyl alcohol, isostearyl alcohol, lauryl alcohol, You can list hexadecyl alcohol,

ール、オクチルドデカノールなどの高級アルコール、イソステアリン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸などの脂肪酸、グリセリン、ソルビトール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどの多価アルコール、ミリスチン酸ミリスチル、ラウリン酸ヘキシル、オレイン酸デシル、ミリスチン酸イソプロピル、ジメチルオクタノ酸ヘキシルデシル、モノステアリン酸グリセリン、フタル酸ジエチル、モノステアリン酸エチレングリコール、オキシステアリン酸オクチルなどのエステル類、流動パラフィン、ワセリン、スクワランなどの炭化水素、ラノリン、還元ラノリン、カルナバロウなどのロウ、ミンク油、カカオ脂、ヤシ油、パーム核油、ツバキ油、ゴマ油、ヒマシ油、オリーブ油などの油脂、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・コオリゴマーなどが挙げられる。

【0026】また、別の形態の油剤の例としては、例えば、ジメチルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ポリエーテル変性オルガノポリシロキサン、フルオロアルキル・ポリオキシアルキレン共変性オルガノポリシロキサン、アルキル変性オルガノポリシロキサン、末端変性オルガノポリシロキサン、フッ素変性オルガノポリシロキサン、アモジメチコン、アミノ変性オルガノポリシロキサン、シリコーンゲル、アクリルシリコーン、トリメチルシロキシケイ酸、シリコーンRTVゴムなどのシリコーン化合物、パーフルオロポリエーテル、フッ化ビッチ、フルオロカーボン、フルオロアルコール、フッ素化シリコーンレジンなどのフッ素化合物が挙げられる。

【0027】界面活性剤としては、例えば、アニオン型界面活性剤、カチオン型界面活性剤、ノニオン型界面活性剤、ベタイン型界面活性剤を用いることができる。

【0028】溶媒としては、精製水、エタノール、軽質流動イソパラフィン、低級アルコール、エーテル類、LPG、フルオロカーボン、N-メチルピロリドン、フルオロアルコール、パーフルオロポリエーテル、代替フロン、揮発性シリコーンなどが挙げられる。

【0029】また、有機系の紫外線防衛剤である紫外線吸収剤の例としては、例えば、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル、パラジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-硫酸、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、p-メトキシヒドロキシケイ皮酸ジエタノールアミン塩、パラアミノ安息香酸（以後、PABAと略す）、サリチル酸ホモメンチル、メチル-O-アミノベンゾエート、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、オクチルジメチルPABA、メトキシケイ皮酸オクチル、サリチル酸オクチル、2-フェニルベンズイミダゾール-5-硫酸、サリチル酸トリエタノールアミン、3-(4-メチルベンジリデン)カンフル、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェニン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-N-オクトキシベンゾフェノン、4-イソプロピルジベンゾイルメタン、ブチルメトキシジベンゾイルメタン、4-(3, 4-ジメトキシ

octyl dodecanol or other higher alcohol, isostearic acid, undecenoic acid, oleic acid or other aliphatic acid, the glycerin, sorbitol, ethyleneglycol, propylene glycol, polyethylene glycol or other polyhydric alcohol, myristyl myristate, the hexyl laurate, decyl oleate, isopropyl myristate, hexyldodecyl dimethyloctanoate, glyceryl monostearate, diethyl phthalate, the ethylene glycol monostearate, octyl oxystearate or other esters, liquid paraffin, vaseline, squalane or other hydrocarbon, lanolin, the reduced lanolin, carnauba wax or other wax, mink oil, cacao butter, palm oil, palm kernel oil, the camellia oil, sesame oil, castor oil, olive oil or other lipid and ethylene\* -olefin\* cooligomer etc.

[0026] In addition, you can list for example dimethyl polysiloxane, methyl hydrogen polysiloxane, methylphenyl polysiloxane, polyether modified organopolysiloxane, the fluoroalkyl\* polyoxyalkylene comodified organopolysiloxane, alkyl modified organopolysiloxane, end modified organopolysiloxane, fluorine modified organopolysiloxane, amodimethicone, amino modified organopolysiloxane, the silicone gel, acrylic silicone, trimethyl siloxy silicic acid, silicone RTV rubber or other silicone compound, perfluoropolyether, fluoride pitch, the fluorocarbon, fluoro alcohol and fluorination silicone resin or other fluorine compound as example of oil of another form

[0027] As surfactant, for example anionic surfactant, cationic surfactant, nonionic surfactant and betaine surfactant can be used.

[0028] As solvent, you can list purified water, ethanol, light fluid isoparaffin, lower alcohol, the ethers, LPG, fluorocarbon, N-methyl-pyrrolidone, fluoro alcohol, perfluoropolyether, the substitute freon and volatile silicone etc.

[0029] In addition, Is a ultraviolet light-blocking agent of organic type as example of ultraviolet absorber which, for example 2-ethylhexyl p-methoxycinnamate, 2-ethylhexyl p-dimethylaminobenzoate, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone-5-sulfuric acid, 2,2'-di-hydroxy-4-methoxybenzophenone, p-methoxy hydro cinnamic acid diethanolamine salt and p-aminobenzoic acid (From now on, PABA you abbreviate.), homomenthyl salicylate and methyl-O-amino benzoate, 2-ethylhexyl-2-cyano-3,3-di phenyl acrylate, the octyl dimethyl PABA, octyl methoxy cinnamate, octyl salicylate and 2-phenyl-benzimidazole-5-sulfuric acid, the triethanolamine salicylate, 3-(4-methyl benzilidene) camphor, 2,4-di hydroxy benzophenone, 2,2',4,4'-tetrahydroxy benzophenone and 2,2'-di hydroxy-4,4'-di methoxybenzophenone, the 2-hydroxy-4-

フェニルメチレン) - 2, 5-ジオキソ-1-イミダゾリジンプロピオン酸2-エチルヘキシル、これらの高分子誘導体などが挙げられる。これらの紫外線吸収剤も強凝集性酸化チタンや無機系紫外線防御成分と併用して用いると製品の紫外線防御能を向上させるのに効果的である。

【0030】また、本発明の化粧品では抗酸化剤を併用することが、酸化亜鉛粉末等の光触媒活性による他の配合成分の変質を防止するためにも好ましく、抗酸化剤の例としては、例えば、トコフェロール類、SOD、フェノール類、テルペン類、ブチルヒドロキシトルエン、ビタミンC、ビタミンE、カテキン類、グルコース、ヒアルロン酸、β-カロチン、テトラヒドロクルクミン、茶抽出物、ゴマ抽出物、アントシアニン、配糖体などの植物系等の抗酸化剤など従来公知の物質を用いることができる。

【0031】本発明の化粧品としては、ファンデーション、白粉、アイシャドウ、アイライナー、チーク、口紅、ネイルカラーなどのメイクアップ化粧品、乳液、クリーム、ローション、カミンローション、サンスクリーン剤、化粧下地料、補正料、サンタン剤、アフターシェーブローション、プレシェーブローション、パック料、クレンジング料、洗顔料、アクネ対策化粧品などの基礎化粧品、ヘアカラー、ボディパウダー、デオドラント、石鹸、ボディシャンプー、入浴剤、香水などが挙げられる。

【0032】本発明の化粧品の剤型としては、二層状、油中水型エマルジョン、水中油型エマルジョン、ジェル状、スプレー、ムース状、油性、固形状など従来公知の剤型を使用することができる。特に、ファンデーション用途としては、固形状、固型エマルジョン状、ジェル状、油中水型エマルジョン、水中油型エマルジョン、油性、ムースなどが好ましい。

【0033】本発明の化粧品としては、白色以外の着色料を用いずに、外観が白色である化粧品、特にファンデーションなどのメイクアップ化粧品、化粧下地料、補正料がその効果を発揮する場合に好適である。白色の化粧品等は一般的に、化粧下地料として用いた場合には肌色を補正し、ファンデーションを明るく見せる効果があるが、本発明で用いた強凝集性酸化チタンとシリコンエラストマー球状粉体の組み合わせによる白色化粧品は、化粧下地料として用いた場合に、その効果をより強くすることが可能である。また、本発明の組み合わせによる白色化粧品を他のファンデーションと混ぜ合わせて使用した場合には、使用者の肌色にファンデーションの色を合わせることが可能である以外に、ファンデーション自体のつきを良くし、化粧持続性を向上させる効果を付与することができる。

N-octoxy benzophenone, you can list 4-isopropyl dibenzoyl methane, butyl methoxy dibenzoyl methane, 4-(3,4-di methoxyphenyl methylene)-2,5-di oxo-1-imidazolidine propanoic acid 2-ethylhexyl and these polymer derivative etc. Jointly using also these ultraviolet absorber with strongly cohesive titanium dioxide and inorganic type ultraviolet light-blocking component, when it uses, ultraviolet light-blocking ability of product it is a effective in order to improve.

【0030】In addition, With cosmetic of this invention jointly use antioxidant, It is desirable even in order to prevent property change of other mixed in component due to zinc oxide powder or other photocatalytic activity, it can use substance of prior public knowledge for example tocopherol, SOD, phenols, terpene, butyl hydroxy toluene, vitamin C, vitamin E, catechin, such as glucose, hyaluronic acid, -carotene, tetrahydrocurcumin, tea extract, Sesamum indicum L. (sesame) extract, and jip7 cyanine and glycoside or other vegetable or other antioxidant as example of antioxidant.

【0031】As cosmetic of this invention, foundation, white powder, eye shadow, eye liner, the cheek, lipstick, nail color or other makeup cosmetic, emulsion, cream, lotion, the calamine lotion, sunscreen agent, cosmetic base and revision charge, you can list the suntan agent, after shave lotion, preshave lotion, pack material, cleanser, cleanser, the antiacne cosmetic or other basic cosmetic, hair color, body powder, deodorant, soap, body shampoo, the bath agent and perfume etc.

【0032】As agent form of cosmetic of this invention, agent form of prior public knowledge such as two-layer state, water-in-oil type emulsion, oil-in-water type emulsion, gel, spray, mousse, oily and solid state can be used. Especially, solid state, solid emulsion, gel, water-in-oil type emulsion, oil-in-water type emulsion, the oily and mousse etc are desirable as foundation application.

【0033】As cosmetic of this invention, without using dye other than the white, cosmetic and especially foundation or other makeup cosmetic where external appearance is the white, it is ideal when cosmetic base and revision charge show effect. When as for cosmetic etc of white generally, it uses as the cosmetic base, there is an effect which revises skin color, looks at foundation brightly, but as for whitening adornment charge due to combination of strongly cohesive titanium dioxide and silicone elastomer spherical powder which are used with this invention, when it uses as cosmetic base, it is possible to make that effect stronger. In addition, mixing whitening adornment charge due to combination of this invention with other foundation, when you use, other than it is possible, to

【0034】すなわち、本発明の好適な化粧方法としては、本発明の白色化粧料を化粧下地料として用いた後、ファンデーション、アイシャドウ、チーク、フィルターカラー、頬紅、白粉などのメイク行為を行う方法、および本発明の白色化粧料とファンデーションを使用時に混合して、自分の肌の色に合わせて用いる方法が挙げられる。

【0035】

【実施例】以下、製造例および実施例にて本発明を具体的に説明する。尚、製造例の評価方法は前記の方法を用いた。また、化粧料の評価は、以下の方法と基準に従って実施した。

【0036】〔官能特性評価〕専門パネルー20名を用いて、試作品（化粧料）の官能特性を評価した。評価項目としては、「キメ、シワが目立たないか」、「外観が自然で美しいと感じるか」、「感触に優れるか」の3項目で行った。「キメ、シワが目立たない」、「外観が自然で美しいと感じる」、「感触に優れる」を+5点、「キメ、シワが目立つ」、「きたなくつく」、「感触が悪い」を0点とし、その間を計4段階で評価し、全員の点数の合計を以て評価結果とした。従って、点数が高いほど、評価が高いことを示す。

【0037】製造例1（強凝集性酸化チタン）

イルメナイト鉱石の蒸解によって得られた硫酸チタニル水溶液（ $TiO_2$ として200g/l）に、四塩化チタンを苛性ソーダで中和することによって得られる核を添加した後、110℃で3時間加熱加水分解し、含水酸化チタンを含む水性懸濁液を得た。この水性懸濁液を濾過し、十分に洗浄を行った。得られた洗浄ケーキを700℃で3時間焼成する事により、酸化チタンを得た。

（表面処理）上記の酸化チタンを200g/lの水性スラリーとし、硫酸アルミニウムと水酸化ナトリウムを添加することにより、酸化チタン表面に含水酸化アルミニウムを被覆した。尚、表面処理量は、 $Al_2O_3$ 換算で $TiO_2$ に対し5.0重量%とした。この後スラリーを濾過、洗浄して、得られた洗浄ケーキを120℃で一昼夜乾燥し、粉碎して本発明のアナタース

adjust color of foundation to skin color of user, it improves being attached of foundation itself, cosmetic retention it can grant the effect which improves.

[0034] As preferred cosmetic method of namely, this invention, after using whitening adornment charge of the this invention, as cosmetic base method of doing foundation, eye shadow, the cheek, filter color, rouge and white powder or other make-up behavior. And mixing whitening adornment charge and foundation of this invention when using, you adjusting to color of your own skin, you can list the method which it uses.

[0035]

[Working Example(s)] Below, this invention is explained concretely with Production Example and Working Example. Furthermore evaluation method of Production Example used aforementioned method. In addition, following to method and reference below, it executed appraisal of cosmetic.

[0036] [Physical sensation characteristic appraisal] Making use of expert panel member 20 person, physical sensation characteristic of prototype (cosmetic) was appraised. As analysis item, "texture and wrinkle are not conspicuous", "external appearance being natural, that it is beautiful, you feel", it did with 3 items of "It is superior in feel", "texture and wrinkle are not conspicuous", "external appearance being natural, that it is beautiful, you feel", "In feel it is superior" + 5 points, "texture and wrinkle are conspicuous", "It came without it is attached", it designated "feel bad" as the 0-point, appraised between that with meter 4-stage, through the total of points of all members it made evaluation result. Therefore, extent where points is high and fact that appraisal is high are shown.

[0037] Production Example 1 (strongly cohesive titanium dioxide)

After adding core which is acquired to titanyl sulfate aqueous solution (As  $TiO_2$  200 g/l) which is acquired with pulping of ilmenite ore, by neutralizing titanium tetrachloride with the caustic soda, 3 hours hot hydrolysis it did with 110 °C, it acquired aqueous suspension liquid which includes hydrated titanium oxide. It filtered this aqueous suspension liquid, washed in fully. titanium dioxide was acquired washed cake which is acquired 3 hours by calcining with 700 °C.

(Surface treatment) Above-mentioned titanium dioxide was designated as aqueous slurry of 200 g/l, the water-containing aluminum oxide was covered in titanium dioxide surface by adding aluminum sulfate and sodium hydroxide. Furthermore surface treatment amount made 5.0 weight % with calculation as

形の強凝集性酸化チタンを得た。

【0038】製造例1の強凝集性酸化チタン、市販の超微粒子酸化チタン（ルチル型）（サンプルA）、顔料級酸化チタン（アナタース型）（サンプルB）、顔料級酸化チタン（ルチル型）（サンプルC）、および中間粒径酸化チタン（ルチル型）（サンプルD）について評価した結果を表1に示す。尚、各試料の結晶型は粉末X線回折法を用いて測定し、透過率としては、各試料を前述の方法で塗料化した後、三酢酸セルロースフィルムに塗布し、分光光度計（島津製作所製UV-2200A型、積分球付き）にて300nmの透過率を測定した。また、サンプルDは、比表面積が12.7m<sup>2</sup>/gのものを合成して使用した。

【0039】

【表1】

試料	一次粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	二次粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	塗色			透過率 (%)
			L	a	b	
製造例1	0.047	0.87	41.9	-1.2	-7.5	27.0
サンプルA	0.035	0.12	34.2	-0.7	-14.9	3.8
サンプルB	0.15	0.47	50.6	-1.9	-6.8	33.6
サンプルC	0.25	0.48	54.3	-1.8	-3.8	40.1
サンプルD	0.12	0.55	51.5	-2.2	-9.0	21.0

【0040】表1より、本発明で用いられる強凝集性酸化チタンは既存の顔料級酸化チタン（サンプルB、サンプルC）と比較して塗膜のL値が低い、即ち隠蔽力が低く、紫外線遮蔽能が高いことが判る。また、超微粒子酸化チタン（サンプルA）と比較して塗膜のb値が高い、即ち青味が少ない事が判る。さらに、中間粒径酸化チタン（サンプルD）と比較しても、隠蔽力が低く、青味が少ないことが判る。

【0041】実施例1（白色油性化粧料）

製造例1の強凝集性酸化チタンおよびシリコーンエラストマー

ISTA's Converted Kokai(tm), Version 1.2 (There may be errors in the above translation. ISTA cannot be held liable for any detriment from its use. WWW: <http://www.intlscience.com> Tel:800-430-5727)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>vis-a-vis TiO<sub>2</sub>. Filtering and washing slurry after this, whole day and night itdried washed cake which is acquired with 120 °C, pulverizedand acquired strongly cohesive titanium dioxide of anatase form of this invention.

[0038] Result which is appraised strongly cohesive titanium dioxide of Production Example 1, concerning the commercial ultrafine particulate titanium dioxide (rutile form)(sample A), pigment grade titanium dioxide (anatase type)(sample B), pigment grade titanium dioxide (rutile form)(sample C), and intermediate particle diameter titanium dioxide (rutile form)(sample D) is shown in Table 1. Furthermore it measured crystal type of each sample making use of powder x-ray diffraction, making paint after doing, it applied each sample to the cellulose triacetate film with aforementioned method as transmittance, measured transmittance of 300 nm with spectrophotometer (Shimadzu Corporation (DB 69-055-8747) make UV-200 A type, integrating sphere to be attached). In addition, specific surface area synthesizing those of 12.7 m<sup>2</sup>/g, you used the sample D.

[0039]

[Table 1]

[0040] From Table 1, strongly cohesive titanium dioxide which is used with this invention L value of the coating is low existing pigment grade titanium dioxide (sample B and sample C) with by comparison, that namely the hiding power is low, it understands ultraviolet light-shielding ability is high. In addition, b value of coating is high by comparison with the ultrafine particulate titanium dioxide (sample A), namely it understands that blueness is little. Furthermore, by comparison with intermediate particle diameter titanium dioxide (sample D), that hiding power is low, it understands bluish is little.

[0041] Working Example 1 (white oil-based cosmetic)

Following to formulation of Table 2 making use of stro

球状粉体（東レ・ダウコーニング・シリコン社製トレフィル E-507）を用いて表2の処方に従って白色油性化粧料を作製した。

【0042】

【表2】

成 分	重量%
強凝集性酸化チタン	8.0
シリコンエラストマー球状粉体	16.0
シリコン処理セリサイト	2.0
環状シリコン5量体	47.0
メチルフェニルポリシロキサン	19.0
ジメチルポリシロキサン（6cs）	4.0
有機系紫外線吸収剤（パラソルMCX）	3.0
スクワラン	1.0

【0043】表2の各成分を粗混合した後、マイクロ（奈良機械製作所製）を用いて1300rpmで10分間湿練り粉砕を行った。さらに、かきとりと粗混合を行い、この操作を合計3回繰り返して得られた溶液を容器に充填して製品とした。

【0044】比較例1（白色油性化粧料）

実施例1の強凝集性酸化チタンの代わりに前記超微粒子酸化チタン（サンプルA）を配合した他は全て実施例1と同様にして製品を得た。

【0045】比較例2（白色油性化粧料）

実施例1の強凝集性酸化チタンの代わりに前記顔料級酸化チタン（サンプルC）を配合した他は全て実施例1と同様にして製品を得た。

【0046】比較例3（白色油性化粧料）

実施例1の強凝集性酸化チタンの代わりに前記中間粒径酸化チタン（サンプルD）を配合した他は全て実施例1と同様にして製品を得た。

ngly cohesive titanium dioxide and the silicone elastomer spherical powder (Dow Corning Toray Silicone Co. Ltd. (DB 69-066-9486) supplied Torayfil E-507) of Production Example 1, it produced white oil-based cosmetic.

[0042]

[Table 2]

[0043] After mixing each component of Table 2 roughly, 10 min mixture pulverization was done with 1300 rpm making use of Micros (Nara Machinery Co. Ltd. (DN 69-054-3608) make). Furthermore, you scratched and taking mixed roughly, this operation being filled in container, you designated solution which total 3time over again is acquired as product.

[0044] Comparative Example 1 (white oil-based cosmetic)

Besides aforementioned ultrafine particulate titanium dioxide (sample A) is combined in place of strongly cohesive titanium dioxide of the Working Example 1 product was acquired with as similar to all Working Example 1.

[0045] Comparative Example 2 (white oil-based cosmetic)

Besides aforementioned pigment grade titanium dioxide (sample C) is combined in place of strongly cohesive titanium dioxide of the Working Example 1 product was acquired with as similar to all Working Example 1.

[0046] Comparative Example 3 (white oil-based cosmetic)

Besides aforementioned intermediate particle diameter titanium dioxide (sample D) is combined in place of strongly cohesive titanium dioxide of the Working Example 1 product was acquired with as similar to all

【0047】比較例4（白色油性化粧料）

実施例1のシリコンエラストマー球状粉体の代わりにシリコン処理セリサイトを配合した他は全て実施例1と同様にして製品を得た。

【0048】実施例2（ファンデーション）

製造例1の強凝集性酸化チタンおよびシリコンエラストマー球状粉体（東レ・ダウコーニング・シリコン社製トレフィルE-507）を用いて表3の処方に従ってファンデーションを作製した。但し、シリコンエラストマー球状粉体は事前にロールミルを用いて、シリコンエラストマー球状粉体とトリ（カプリル・カプリン酸）グリセリンで混合比率（重量比）が50：50のペーストを作製し、ペースト状シリコンエラストマーとして配合した。また、強凝集性酸化チタンのシリコン処理としては、メチルヒドロジェンポリシロキサン3重量%加熱処理を行った。

【0049】

【表3】

成 分	重量%
シリコン処理強凝集性酸化チタン	12.0
ペースト状シリコンエラストマー	60.0
酸化鉄（黄、赤、黒）	2.5
セリサイト	4.0
オクチルシリル化処理超微粒子酸化チタン （平均一次粒子径15nm）	1.0
酸化亜鉛	2.0
有機系紫外線吸収剤（パラソルMCX）	3.0
メチルフェニルポリシロキサン	3.0
顆状シリコン5量体	12.2
抗酸化剤、防腐剤	0.3

【0050】表3の各成分を粗混合した後、ロールミルを用いて混合を行い、容器に充填して製品を得た。

【0051】実施例3（化粧方法）

ローションで肌を整えた後、実施例1の白色油性化粧料を化粧

Working Example 1.

[0047] Comparative Example 4(white oil-based cosmetic)

Besides silicone-treated sericite is combined in place of silicone elastomer spherical powder of Working Example 1 the product was acquired with as similar to all Working Example 1.

[0048] Working Example 2(foundation)

Following to formulation of Table 3 making use of strongly cohesive titanium dioxide and the silicone elastomer spherical powder (Dow Corning Toray Silicone Co. Ltd. (DB 69-066-9486) supplied Torayfil E - 507) of Production Example 1, it produced foundation. However, as for silicone elastomer spherical powder in advance mixing ratio (weight ratio) produced paste of the 50:50 with silicone elastomer spherical powder and tri (capryl \* capric acid) glycerin making use of roll Codium fragile, combined as paste silicone elastomer. In addition, methyl hydrogen polysiloxane 3 wt% heat treatment was done as silicone treatment of strongly cohesive titanium dioxide.

[0049]

[Table 3]

[0050] After mixing each component of Table 3 roughly, it mixed making use of the roll mill, was filled in container and acquired product.

[0051] Working Example 3(decorative method)

After arranging skin with lotion, you used white oil-ba

下地として使用し、次いで市販の２ウェイ型耐皮脂性パウダーファンデーションを使用した。

【００５２】実施例４（化粧方法）

ローションで肌を整えた後、実施例１の白色油性化粧料と市販のリクイドファンデーション（Ｗ／Ｏ型）を手の甲で自分の肌の色に合うように混ぜ合わせたものを使用した。

【００５３】比較例５（化粧方法）

ローションで肌を整えた後、比較例１の白色油性化粧料を化粧下地として使用し、次いで市販の２ウェイ型耐皮脂性パウダーファンデーションを使用した。

【００５４】比較例６（化粧方法）

ローションで肌を整えた後、比較例２の白色油性化粧料を化粧下地として使用し、次いで市販の２ウェイ型耐皮脂性パウダーファンデーションを使用した。

【００５５】比較例７（化粧方法）

ローションで肌を整えた後、比較例３の白色油性化粧料を化粧下地として使用し、次いで市販の２ウェイ型耐皮脂性パウダーファンデーションを使用した。

【００５６】比較例８（化粧方法）

ローションで肌を整えた後、比較例４の白色油性化粧料を化粧下地として使用し、次いで市販の２ウェイ型耐皮脂性パウダーファンデーションを使用した。

【００５７】表４に、化粧料の実施例１～２および比較例１～４の評価結果を示す。また、表５に各化粧方法についての評価結果を示す。

【００５８】

sed cosmetic of the Working Example 1 used commercial 2 Wei type sebum-resistant powder foundation next as cosmetic base.

[0052] Working Example 4(decorative method)

After arranging skin with lotion, white oil-based cosmetic of Working Example 1 and those which in order for you to be agreeable to color of your own skin with shell of hand, mix commercial liquid foundation (W/O type) were used.

[0053] Comparative Example 5(decorative method)

After arranging skin with lotion, you used white oil-based cosmetic of the Comparative Example 1 used commercial 2 Wei type sebum-resistant powder foundation next as cosmetic base.

[0054] Comparative Example 6(decorative method)

After arranging skin with lotion, you used white oil-based cosmetic of the Comparative Example 2 used commercial 2 Wei type sebum-resistant powder foundation next as cosmetic base.

[0055] Comparative Example 7(decorative method)

After arranging skin with lotion, you used white oil-based cosmetic of the Comparative Example 3 used commercial 2 Wei type sebum-resistant powder foundation next as cosmetic base.

[0056] Comparative Example 8(decorative method)

After arranging skin with lotion, you used white oil-based cosmetic of the Comparative Example 4 used commercial 2 Wei type sebum-resistant powder foundation next as cosmetic base.

[0057] In Table 4, Working Example 1 to 2 of cosmetic and evaluation result of Comparative Example 1 to 4 are shown. In addition, evaluation result concerning each cosmetic method is shown in Table 5.

[0058]

【表 4】

	官 能 特 性 評 価		
	キメ・シワ	外観の美しさ	感 触
実施例 1	9 0	9 3	8 2
実施例 2	9 2	9 2	8 8
比較例 1	8 1	7	6 8
比較例 2	2 2	4 2	7 5
比較例 3	7 8	7 2	8 1
比較例 4	7 2	0	0

[Table 4]

【0059】

[0059]

【表 5】

[Table 5]

	官 能 特 性 評 価		
	キメ・シワ	外観の美しさ	感 触
実施例 3	9 0	9 0	8 8
実施例 4	8 8	9 0	9 1
比較例 5	6 3	6 2	6 1
比較例 6	1 0	4 9	7 3
比較例 7	8 7	6 3	8 7
比較例 8	0	0	0

【0060】表 4 より、本発明の実施例 1～2 は、キメ、シワが目立たずに、外観が美しく、感触にも優れていることが判った。これに対して、シリコーンエラストマー球状粉体と従来の超微粒子酸化チタンを配合した比較例 1 の化粧料は青白さが出て血色が悪く見え、顔料級酸化チタンを配合した比較例 2 の化粧料はキメやシワが目立ち、中間粒子径酸化チタンを配合した比較例 3 の化粧料では全体的な評価は高いものの青白さに由来する原因のために評価がやや悪い結果になった。さらに、シリコーンエラストマー球状粉体を配合せずに強凝集性酸化チタンのみを配合した比較例 4 の場合では、強い油性感が発生し、全ての項目で評価が悪くなった。

[0060] It understood that from Table 4, as for Working Example 1 to 2 of this invention, the texture and wrinkle without being conspicuous, external appearance is beautiful, is superior even in feel. Vis-a-vis this, as for cosmetic of Comparative Example 1 which combines silicone elastomer spherical powder and conventional ultrafine particulate titanium dioxide blue whiteness coming out, blood color was visible badly, as for cosmetic of Comparative Example 2 which combines pigment grade titanium dioxide texture and the wrinkle were conspicuous, with cosmetic of Comparative Example 3 which combines the intermediate particle diameter titanium dioxide as for entire appraisal became result whose appraisal is a little bad because of cause which in blue whiteness of high ones derives. Furthermore, without combining silicone elastomer spherical powder with in case of Comparative Example 4 which combines only strongly cohesive titanium dioxide, strong oily feel occurred,

【0061】表5より、本発明の実施例3～4の化粧方法は、キメ、シワが目立たずに、外観が美しく、感触にも優れていることが判った。特に、化粧下地料として本発明の白色化粧料を用いることで、外観が自然で美しい化粧仕上がりを得られること、また、本発明の白色化粧料をファンデーションと混合することで、自分の肌色にあった違和感のない化粧仕上がりを得られ、化粧効果の持続性に優れることが確認された。これに対して、従来の超微粒子酸化チタンや顔料級酸化チタンを配合した化粧料を使用した場合では評価が悪くなっていることが判る。さらに、中間粒径酸化チタンを用いた化粧料を使用した場合では、前記同様に全体の評価は高いものの、外観に多少違和感が出てしまった。また、シリコーンエラストマー球状粉体を配合せずに強凝集性酸化チタンのみを配合した場合は、油性感が強すぎ評価が悪くなった。

#### 【0062】

【発明の効果】以上述べたように、強凝集性酸化チタンとシリコーンエラストマー球状粉体を配合した本発明の化粧料は、肌のキメ、シワが目立たずに、外観が美しく、感触にも優れている。さらに、本発明の化粧料を用いた化粧方法により、外観が自然で美しい化粧仕上がり簡単に得られる。

appraisal became bad with all item

[0061] It understood that from Table 5, as for cosmetic method of Working Example 3 to 4 of the this invention, texture and wrinkle without being conspicuous, the external appearance is beautiful, is superior even in feel. Especially, by fact that whitening adornment charge of this invention is used as cosmetic base, external appearance being natural, beautiful cosmetic finishing being acquired, in addition, by fact that whitening adornment charge of this invention is mixed with foundation, cosmetic finishing which does not have the sense of misfit which by your own skin color are was acquired, it was verified that it is superior in sustained of cosmetic effect. Vis-a-vis this, with when cosmetic which combines conventional ultrafine particulate titanium dioxide and the pigment grade titanium dioxide is used it understands that appraisal becomes bad. Furthermore, with when cosmetic which uses intermediate particle diameter titanium dioxide is used, description above in same way as for appraisal of entirety although it is high, some sense of misfit appeared in external appearance. In addition, without combining silicone elastomer spherical powder with when only strongly cohesive titanium dioxide is combined, oily feel too strong to be appraisal became bad.

#### [0062]

[Effects of the Invention] As above expressed, as for cosmetic of this invention which combines the strongly cohesive titanium dioxide and silicone elastomer spherical powder, texture of skin, wrinkle without being conspicuous, external appearance is beautiful, is superior even in feel. Furthermore, external appearance being natural with cosmetic method which uses the cosmetic of this invention, beautiful cosmetic finishing is acquired simply.